

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 818 900

②① N° d'enregistrement national : **01 00097**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/032

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.01.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.07.02 Bulletin 02/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *DE LA POTERIE VALERIE.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : *CASALONGA ET JOSSE.*

⑤④ **UTILISATION DU NOIR DE CARBONE EN TANT QU'AGENT PERMETTANT D'AMÉLIORER LA RÉSISTANCE A L'EAU D'UNE COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES MATIÈRES KÉRATINIQUES.**

⑤⑦ L'invention concerne l'utilisation du noir de carbone en tant qu'agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse. L'invention concerne également un procédé pour améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse.

FR 2 818 900 - A1



**UTILISATION DU NOIR DE CARBONE EN TANT
QU'AGENT PERMETTANT D'AMÉLIORER LA RÉSISTANCE À
L'EAU D'UNE COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES
MATIÈRES KÉRATINIQUES**

5

La présente invention est relative à l'utilisation du noir de carbone comme agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques, et à un procédé pour améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques.

L'utilisation particulière du noir de carbone en tant que pigment de couleur est bien connue en cosmétique. En effet, les compositions de maquillage en contiennent généralement de manière à obtenir une couleur noire des matières kératiniques, en particulier des cils.

D'autres pigments de couleur noire, tels que l'oxyde de fer, peuvent être également utilisés en cosmétique.

La demanderesse a trouvé de manière surprenante que l'utilisation de noir de carbone en comparaison avec celle l'oxyde de fer permettait d'obtenir une meilleure résistance à l'eau d'une composition de maquillage comprenant un polymère filmogène en dispersion aqueuse, déposée sur les matières kératiniques, et plus particulièrement sur les cils.

La présente invention a donc pour objet une utilisation du noir de carbone comme agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant au moins un polymère filmogène en dispersion aqueuse.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé pour améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

Selon l'invention, on utilise du noir de carbone comme agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant au moins un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, dans un milieu cosmétiquement acceptable.

Par "milieu cosmétiquement acceptable", on entend un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles, notamment d'êtres humains.

La taille des particules de noir de carbone convenant particulièrement dans l'invention est comprise entre 8 et 100 nm, de préférence entre 8 et 50 nm.

Comme noir de carbone utilisable dans la présente invention, on peut notamment citer ceux vendus sous les dénominations commerciales "Raven® 1250" par la société Columbia, "Printex® F85" par la société Degussa, "Channel Black® W9822" par la société Wackherr, "Black Pearl® 4750" et "Black Pearl® 4350" par la société Cabot.

Le noir de carbone est notamment utilisé en une quantité allant de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids et mieux de 1 à 7 % en poids par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

Dans la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques comme les cils.

Les polymères filmogènes convenant particulièrement dans la présente invention se présentent sous la forme de particules solides en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères d'origine naturelle, les polymères synthétiques obtenus par polymérisation radicalaire ou par polycondensation, et leurs mélanges.

Les polymères filmogènes d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau, et leurs mélanges.

5 Comme polymères filmogènes synthétiques, on peut notamment citer, par exemple, les polymères vinyliques, acryliques, les polyuréthannes, les polyesters, les polyester-amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, les résines époxyesters et leurs mélanges.

10 Les polymères filmogènes obtenus par polymérisation radicalaire peuvent être préparés à partir de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

15 Ils peuvent être notamment des polymères ou des copolymères vinyliques, par exemple, des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide (ou monomères acides) et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

20 Comme monomère ayant au moins un groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide
25 (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique, et notamment parmi des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1 - C_{30} , de préférence d'alkyle en C_1 - C_{20} , des (méth)acrylates de cycloalkyle, des
30 (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 - C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 - C_6 .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de

butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle et le méthacrylate de lauryle. Comme exemple de (méth)acrylate de cycloalkyle, on peut notamment citer le méthacrylate de cyclohexyle.

5 Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

10 Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont remplacés par des atomes de fluor.

15 Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl(méth)acrylamides, le groupe alkyle comportant en particulier 2 à 12 atomes de carbone. Parmi les N-alkyl(méth)acrylamides, on peut citer le N-éthylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-t-octylacrylamide et le N-undécylacrylamide.

20 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

25 Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butylbenzoate de vinyle.

30 Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthylstyrène.

La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant

dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques, y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée.

Comme polymère filmogène acrylique utilisable selon l'invention, on peut notamment citer ceux vendus sous les dénominations NEOCRYL® XK-90, NEOCRYL® A-1070, NEOCRYL® A-1090, NEOCRYL® BT-62, NEOCRYL® A-1079, NEOCRYL® A-523 par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX® 432 par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL® 5000 AD par la société DAITO KASEY KOGYO.

Les polymères filmogènes obtenus par polycondensation, convenant particulièrement dans l'invention, sont des polyuréthannes, des polyesters, des polyester-amides, des polyesters à chaîne grasse, des polyamides, des résines époxyesters et leurs mélanges.

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthannes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les poly(uréthannes/acide acrylique), les polyuréthane-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polyurées, les polyurée-polyuréthannes, et leurs mélanges.

Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée-uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange :

- au moins une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,

- au moins une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple, polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou

- au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

Les polyuréthannes filmogènes tels que définis dans l'invention peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'alkydes comportant des atomes d'hydrogène mobiles, que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé organique bifonctionnel (par exemple dihydro, diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement acide carboxylique ou carboxylate, soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit

encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.

Comme polyuréthannes filmogènes utilisables selon l'invention, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations NEOREZ® R-981, NEOREZ® R-974 par la société AVECIA-NEORESINS, ceux commercialisés sous les dénominations AVALURE® UR-405, AVALURE® UR-410, AVALURE® UR-425, AVALURE® UR-450, SANCURE® 875, SANCURE® 861, SANCURE® 878, SANCURE® 2060 par la société GOODRICH, celui commercialisé sous la dénomination IMPRANIL® 85 par la société BAYER.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane-dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique. Ces acides dicarboxyliques monomères peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques et aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane-diméthanol, et le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol-propane.

Les polyester-amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino-alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH^{4+} ou un ion métallique comme, par exemple, un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi, par exemple, parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphényle, oxydiphényle, sulfonyldiphényle, méthylène-diphényle. On peut citer, comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$, l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser dans les compositions de revêtement des matières kératiniques selon l'invention des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de diéthylène-glycol, cyclohexane-diméthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus, par exemple, sous le nom de marque Eastman® AQ par la société Eastman Chemical Products.

On peut encore citer les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesters, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

La dispersion comprenant un ou plusieurs polymères filmogènes tels que décrits ci-dessus, peut être préparée par l'homme du métier au moyen de procédés bien connus dans la technique.

5 La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut aller de 10 à 500 nm, et de préférence de 20 à 300 nm.

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition de l'invention en une quantité comprise entre 0,1 % à 60 % en poids de matières sèches par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 40 % en poids, et mieux de 0,1 % à 25 % en
10 poids de matières sèches par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules du polymère filmogène. Un tel agent de filmification
15 peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition de maquillage des matières kératiniques selon
20 l'invention peut comprendre aussi au moins une cire choisie parmi les cires d'origine animale, végétale et minérale, les cires synthétiques et les fractions diverses de cires d'origine naturelle.

Les cires susceptibles d'être utilisées dans la composition selon l'invention possèdent en règle générale un point de fusion compris entre
25 40 et 120 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple, le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER. Un échantillon de 15 mg de produit disposé dans un creuset est soumis à
30 une première montée en température allant de 0 °C à 120 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/minute, puis est refroidi de 120 °C à 0 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de 0 °C à 120 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température,

on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de produit en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe
5 représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 20 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la
10 dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une
15 température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la
20 force de compression mesurée rapportée à la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

Parmi les cires d'origine animale, on peut citer les cires d'abeille, les cires de lanoline et les cires d'insectes de Chine.

Parmi les cires d'origine végétale, on peut citer les cires de riz, les cires de Carnauba, de Candellila, d'Ouricurry, les cires de fibres de
25 liège, les cires de canne à sucre, les cires du Japon, la cire de Sumac, la cire de coton.

Parmi les cires d'origine minérale, on peut citer les paraffines, les cires microcristallines, les cires de Montan et les ozokérites.

Parmi les cires d'origine synthétique, on peut utiliser notamment
30 les cires de polyoléfine et notamment les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fischer et Tropsch, les copolymères cireux ainsi que leurs esters, les cires de silicone.

Il est également possible d'utiliser des huiles d'origine animale ou végétale hydrogénées qui répondent toujours aux deux caractéristiques physiques mentionnées précédemment.

5 Parmi ces huiles, on peut citer les huiles hydrogénées qui sont obtenues par hydrogénation catalytique de corps gras composés de chaîne grasse linéaire ou non en C_8 - C_{32} , l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de jojoba hydrogénée, la lanoline hydrogénée et les huiles de palme hydrogénées.

10 La composition peut alors se présenter sous la forme d'une dispersion cire-dans-eau, eau-dans-cire, huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

15 Les cires peuvent être utilisées dans la présente invention en une quantité comprise entre 2 et 40 % en poids, de préférence entre 5 et 30 % en poids, mieux encore entre 10 et 25 % en poids par rapport au poids de la composition de maquillage des matières kératiniques.

La composition de maquillage des matières kératiniques peut comprendre en outre au moins une huile volatile et/ou au moins une huile non volatile.

20 On entend par "huile volatile" une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à température ambiante.

25 On peut notamment utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante et pression atmosphérique, ayant par exemple une tension de vapeur, sous pression ambiante et à température ambiante, strictement supérieure à 0 Pa (0 mm de Hg), et en particulier allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), à condition que la température d'ébullition soit supérieure à 30 °C. Ces huiles volatiles
30 sont favorables à l'obtention d'un film à propriétés "sans transfert" total et de bonne tenue. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur la peau, les muqueuses, les phanères. Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles préférées convenant pour la composition
5 selon l'invention sont en particulier les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcanes en C_8-C_{16} (ou isoparaffines) et les esters ramifiés en C_8-C_{16} comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, le néopentanoate d'isohexyle, et leurs mélanges. D'autres
10 huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt® par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles telles que, par exemple, les huiles de silicones cycliques et
15 volatiles, notamment celles ayant une viscosité inférieure ou égale à $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (8 centistokes), telles que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, les silicones linéaires volatiles telles que l'octaméthyltrisiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, le déca-
20 méthyltétrasiloxane, ou bien encore les huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

L'huile volatile peut être présente dans la composition de maquillage selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 80 % en poids, de préférence de 0 % à 65 %, mieux encore de 1 % à 65 % en
25 poids par rapport au poids total de la composition.

La composition peut également comprendre une ou plusieurs huiles non volatiles choisies notamment parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huiles hydrocarbonées non volatiles, on peut notamment citer :
30

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telle que le perhydosqualène ;

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme

- les triglycérides des acides heptanoïques ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, d'avocat, d'olive ou de germes de céréales de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de beurre de karité ;
- 5 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ;
- 10 - les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyl, le palmitate de 2-éthylhexyle, le laurate de 2-hexyldécyle, le palmitate de 2-octyldécyle, le myristate ou
- 15 le lactate de 2-octyldodécyle; les esters de polyols comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylène-glycol et les esters du pentaérythritol ;
- 20 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- 25 - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique ou l'acide linoléique ; et
- leurs mélanges.
- 30 Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des huiles de faible viscosité telles que les polysiloxanes linéaires dont le degré de polymérisation est de préférence de 6 à 2000 environ. On peut citer, par exemple, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité supérieure à 10 mPa.s, les

phényldiméthicones, les phényltriméthicones, les polyphénylméthylsiloxanes et leurs mélanges.

Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrites dans le document EP-A-847752.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 50 % en poids, de préférence de 0 % à 20 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 20 % par rapport au poids total de la composition.

La composition de maquillage des matières kératiniques selon l'invention peut comprendre, en outre, un polymère filmogène additionnel hydrosoluble, notamment présent en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Comme polymère hydrosoluble, on peut notamment citer :

- les dérivés de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropyléthylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;

- les dérivés de kératine, tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les dérivés de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques, et notamment l'hydroxypropylchitosane,

- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;

- les alcools polyvinyliques et les polyvinylpyrrolidones ;

- les copolymères vinyliques, tels que les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, ou le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique ;

- les polyéthylèneglycols ;

- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :

- les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
- les alginates et les carraghénates ; .

- les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés;
- la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
- 5 • l'acide désoxyribonucléique.

La composition de maquillage selon l'invention peut encore contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents en particulier en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents
10 tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document "Encyclopedia of Chemie Technology", KIRK-OTTMER, volume 22, p.333-432, 3^{ème} édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs en
15 particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non ioniques.

Les tensioactifs convenant particulièrement dans l'invention sont choisis parmi les tensioactifs non-ioniques et anioniques.

A titre de tensioactifs non ioniques, on peut notamment citer
20 les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkylglucose, en particulier les esters gras de (alkyl en C₁-C₆)glucose polyoxyéthylénés.

25 Comme tensioactifs anioniques, on peut mentionner par exemple, les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

30 Le milieu cosmétiquement acceptable utilisé de préférence dans la présente invention est essentiellement constitué par de l'eau ou par de l'eau et un solvant cosmétiquement acceptable tels que les mono-alcools inférieurs comportant de 1 à 5 atomes de carbone, par exemple, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol ; les alkylèneglycols

comportant de 2 à 8 atomes de carbone, par exemple, l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol ; les cétones en C₃-C₄ telles que l'acétone et la méthyléthylcétone ; les aldéhydes en C₂-C₄ comme le formaldéhyde.

5 De préférence, l'eau peut être présente en une quantité comprise entre 5 et 95 % en poids, et mieux encore entre 10 et 80 % en poids de la composition de maquillage des matières kératiniques.

10 La composition selon l'invention peut également contenir des additifs couramment utilisés en cosmétique, tels que les pigments, les nacres, les charges, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les silicones, les épaississants, les vitamines, les protéines, les céramides, les plastifiants, ainsi que les agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique, les émollients, les conservateurs.

15 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

20 La composition selon l'invention peut être préparée selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

La composition selon l'invention peut se présenter sous différentes formes et en particulier sous forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou sous forme de dispersions aqueuse.

25 La composition de maquillage peut se présenter, par exemple, sous la forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fards à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage de corps, de produit anti-cernes ou de produit pour les ongles.

30 Un autre objet de l'invention consiste en un procédé permettant d'améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques. Le procédé comprend l'incorporation, dans une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, de noir de carbone

comme agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau de ladite composition.

Le noir de carbone utilisé dans ce procédé ainsi que tous les constituants de la composition de maquillage des matières kératiniques et leurs quantités sont tels que décrits ci-dessus.

Les exemples suivants illustrent la présente invention et ne doivent être considérés en aucune manière comme limitant l'invention.

Tous les pourcentages indiqués dans les exemples suivants sont exprimés en poids sauf indication contraire.

Exemples

On prépare des laques à cils à partir des ingrédients suivants :

- Dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane à 49 % de matières sèches (AVALURE® UR-425 de GOODRICH)	24,5	% MA*
- Hydroxyéthylcellulose Cellosize QP 4400 H d'AMERCHOL	1,9	%
- Silice pyrogénée AEROSIL® 200 de DEGUSSA	1	%
- Ethanol	5	%
- Propylèneglycol	5	%
- Pigment (oxyde de fer ou noir de carbone)	1,5 ou 5	%
- Conservateurs	qs	
- Eau	qsp	100 %

*MA : Matière active

On étale la laque sur une plaque de verre, en une quantité d'environ 300 µm à l'état humide, et on laisse sécher pendant 24 heures dans une enceinte thermostatée à 30 °C, 50 % d'humidité relative.

On place ensuite la plaque de verre dans un grand cristalliseur rempli d'eau à température ambiante, disposé sur un agitateur magnétique.

5 Le comportement du film est observé sous agitation de l'eau et le temps au bout duquel le film se détache ou se déchire est mesuré. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

Résultats

10

Tableau 1

	Oxyde de fer noir	Black Pearl 4750 ⁽¹⁾	Raven 1250 ⁽²⁾	Printex F85 ⁽³⁾	Black Pearl 4750 ⁽¹⁾
Quantité de pigment	5 %	5 %	5 %	5 %	1,5 %
Tenue à l'eau en min.	25	> 120	> 120	> 120	24

⁽¹⁾ Dénomination commerciale de noir de carbone vendu par la société Cabot.

⁽²⁾ Dénomination commerciale de noir de carbone vendu par la société Columbia.

⁽³⁾ Dénomination commerciale de noir de carbone vendu par la société Degussa

20

La laque contenant 5 % d'oxyde de fer noir présente la même intensité de couleur que la laque contenant 1,5 % de noir de carbone. Dans ce cas, la laque avec le noir de carbone présente une résistance à l'eau similaire à celle de la laque contenant de l'oxyde de fer.

25

A même teneur en pigment (5 %), la laque contenant du noir de carbone permet d'obtenir une résistance à l'eau nettement meilleure comparée à celle de la laque contenant l'oxyde de fer noir.

REVENDICATIONS

1. Utilisation du noir de carbone comme agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le noir de carbone présente une taille de particules comprise entre 8 et 100 nm, de préférence comprise entre 8 et 50 nm.

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le noir de carbone est utilisé en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,5 et 10 % en poids, et mieux entre 1 et 7 % en poids par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère filmogène est choisi parmi les polymères filmogènes d'origine naturelle, les polymères filmogènes synthétiques obtenus par polymérisation radicalaire ou par polycondensation, et leurs mélanges.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polymère filmogène est choisi parmi les polymères vinyliques, acryliques, les polyuréthannes, les polyester, les polyester-amides, les polyester à chaîne grasse, les polyamides, les résines époxyesters et leurs mélanges.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la taille des particules de polymère filmogène en dispersion aqueuse est comprise entre 10 et 500 nm, et de préférence entre 20 et 300 nm.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère filmogène est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition de maquillage des matières kératiniques comprend en outre une cire.

5 9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la cire est contenue en une quantité comprise entre 2 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

10 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition de maquillage des matières kératiniques comprend en outre au moins une huile volatile et/ou au moins une huile non volatile.

15 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'eau représente 5 à 95 % en poids de la composition de maquillage des matières kératiniques.

20 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition de maquillage des matières kératiniques se présente sous la forme d'une émulsion de type eau-dans-huile, huile-dans-eau ou d'une dispersion aqueuse.

25 14. Procédé pour améliorer la résistance à l'eau d'une composition de maquillage des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation, dans une composition de maquillage des matières kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, de noir de carbone comme agent permettant d'améliorer la résistance à l'eau de ladite composition de
30 maquillage.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le noir de carbone présente une taille de particules comprise entre 8 et 100 nm, de préférence comprise entre 8 et 50 nm.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le noir de carbone est utilisé en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,5 et 10 % en poids, et mieux entre 1 et 7 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique de maquillage des matières kératiniques.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que le polymère filmogène est choisi parmi les polymères filmogènes d'origine naturelle, les polymères filmogènes synthétiques obtenus par polymérisation radicalaire ou par polycondensation, et leurs mélanges.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que le polymère filmogène est choisi parmi les polymères vinyliques, acryliques, les polyuréthannes, les polyesters, les polyester-amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, les résines époxyesters et leurs mélanges.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que la taille des particules de polymère filmogène en dispersion aqueuse est comprise entre 10 et 500 nm, et de préférence entre 20 et 300 nm.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisé en ce que le polymère filmogène est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, caractérisé en ce que la composition de maquillage des matières kératiniques comprend en outre une cire en une quantité comprise entre 2 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition de maquillage des matières kératiniques.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, caractérisé en ce que la composition de maquillage des matières kératiniques comprend en outre au moins une huile volatile et/ou au moins une huile non volatile.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, caractérisé en ce que le milieu cosmétiquement acceptable est

constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'eau représente 5 à 95 % en poids de la composition de maquillage des
5 matières kératiniques.



2818900

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 598335
FR 010097

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 013 256 A (OREAL) 28 juin 2000 (2000-06-28) * colonne 3, ligne 12 - ligne 28 * * colonne 11, ligne 57 * * exemple 3 *	1-24	A61K7/021 A61K7/043 A61K7/42
A	US 6 004 567 A (MELLUL MYRIAM ET AL) 21 décembre 1999 (1999-12-21) * revendications 1-9, 12-25 *	1-24	
T	ISAAC DROGIN: "The role of carbon black" COLOR ENGINEERING, vol. 5, no. 4, - 1967 pages 20-31, XP000926626 * page 21, colonne du milieu, dernier alinéa * * page 22, de propriétés-applications * * page 25; tableau III * * page 26, colonne de gauche, dernier alinéa *	1-24	
A	US 4 423 031 A (MURUI YUKIO ET AL) 27 décembre 1983 (1983-12-27) * revendications *	1-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
A	EP 0 793 957 A (OREAL) 10 septembre 1997 (1997-09-10) * abrégé * * exemples * * revendications *	1-24	
A	EP 0 847 753 A (OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) * le document en entier *	1-24	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 septembre 2001		Pelli Wablat, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100097 FA 598335**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17-09-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1013256 A	28-06-2000	FR 2787318 A	23-06-2000
		BR 9906207 A	19-12-2000
		JP 2000191444 A	11-07-2000
		US 6264933 B	24-07-2001
US 6004567 A	21-12-1999	FR 2746301 A	26-09-1997
		FR 2746302 A	26-09-1997
		DE 69700139 D	22-04-1999
		DE 69700139 T	01-07-1999
		EP 0796612 A	24-09-1997
		ES 2132999 T	16-08-1999
		JP 2954068 B	27-09-1999
		JP 10007520 A	13-01-1998
US 4423031 A	27-12-1983	US 6132745 A	17-10-2000
		AUCUN	
EP 0793957 A	10-09-1997	FR 2745494 A	05-09-1997
		AT 175109 T	15-01-1999
		BR 9707855 A	27-07-1999
		CA 2199053 A	04-09-1997
		CN 1212617 A	31-03-1999
		DE 69700082 D	11-02-1999
		DE 69700082 T	27-05-1999
		ES 2129998 T	16-06-1999
		WO 9732566 A	12-09-1997
		JP 11507396 T	29-06-1999
		PL 328600 A	01-02-1999
		US 6010686 A	04-01-2000
EP 0847753 A	17-06-1998	FR 2756731 A	12-06-1998
		AT 201326 T	15-06-2001
		BR 9706083 A	27-04-1999
		CA 2222359 A	11-06-1998
		DE 69704925 D	28-06-2001
		DE 69704925 T	06-09-2001
		JP 3184140 B	09-07-2001
		JP 10175845 A	30-06-1998

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Use of carbon black to improve water resistance of make-up, comprises film-forming polymer present as solid particles in aqueous dispersions

Patent Assignee: L'OREAL SA

Inventors: DE LA POTERIE V

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
FR 2818900	A1	20020705	FR 200197	A	20010104	200301	B

Priority Applications (Number Kind Date): FR 200197 A (20010104)

Patent Details					
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
FR 2818900	A1		24	A61K-007/032	

Abstract:

FR 2818900 A1

NOVELTY Use of carbon black (A) for increasing resistance to water of make-up compositions, for treating keratin materials, comprises at least one film-forming polymer (B), present as solid particles in aqueous dispersion.

USE Compositions containing carbon black (A) are particularly useful for e.g. mascara, eyelash lacquer, eye-liner, lip- or nail-treatment products, greasepaints.

ADVANTAGE Compared with other pigments, the use of carbon black (A) provides a composition with increased resistance to water.

pp; 24 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Material: The carbon black (A) has particle size 8-100 (preferably 8-50) nm.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition: The make-up composition comprises (wt.%):

(A) (0.5-10, preferably 1-7); and

(B) (0.1-60, preferably 0.1-25).

The composition may further comprise (wt.%):

(1) a wax, natural or synthetic (2-40, preferably 10-25);

(2) a volatile (preferably up to 80, most preferably 1-65);

(3) non-volatile oil (up to 50, preferably 0.1-20); and/or

(4) as vehicle, water at 5-95 wt.%, optionally mixed with a solvent.

Other optional ingredients are e.g. water-soluble film formers, surfactants, fillers, and perfumes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The compositions are particularly oil/wax-in-water or water-in-oil/wax emulsions or aqueous dispersions.

POLYMERS - Preferred Film-Forming Polymer: The film-forming polymer (B) is a natural polymer or a synthetic polymer produced by radical polymerization or polycondensation, specifically vinyl or acrylic polymer; polyurethane; polyester (optionally including a fatty chain); poly(ester-amide); polyamide and/or epoxyester resin. They are present as particles of size 10-500 (preferably 20-300) nm.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14941898

THIS PAGE BLANK (USPTO)